

# Estimación geoestadística del contenido en manganeso en suelos y su relación con las aguas subterráneas en España

## *Geostatistic estimation of soil manganese concentration and its relationship with groundwater of Spain*

Juan Antonio Luque Espinar<sup>1</sup>, Eulogio Pardo Igúzquiza<sup>2</sup>, Juan Grima Olmedo<sup>3</sup>, Sandra Martínez Romero<sup>2</sup>, Jesús Yesares García<sup>4</sup>, Víctor Francisco Rodríguez Galiano<sup>5</sup> y María Paula Mendes<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Urb. Alcázar del Genil 4, edf. Zulema bajo. 18006 Granada, España. [ja.luque@igme.es](mailto:ja.luque@igme.es)

<sup>2</sup> Ríos Rosas 23. 28003 Madrid, España. [e.pardo@igme.es](mailto:e.pardo@igme.es), [s.martinez@igme.es](mailto:s.martinez@igme.es)

<sup>3</sup> C/ Cirilo Amorós, 42 – Entreplanta. 46004 Valencia, España. [j.grima@igme.es](mailto:j.grima@igme.es)

<sup>4</sup> C/ Camino de Ronda, 41 4°C. 18004 Granada, España. [web@jesusyesares.com](mailto:web@jesusyesares.com)

<sup>5</sup> C/ San Fernando 4, 41004, Sevilla, España. [vrodriguez8@us.es](mailto:vrodriguez8@us.es)

<sup>6</sup> Instituto Superior Técnico-DECivil (CERIS) Avenida Rovisco Pais, 2 1049-001 Lisboa, Portugal. [mpaulamendes@tecnico.ulisboa.pt](mailto:mpaulamendes@tecnico.ulisboa.pt)

### ABSTRACT

*Metal content in groundwater is a problem intensely studied by different researchers worldwide. High concentrations of these elements are related to geogenic sources besides of anthropogenic activities. In this work, a geostatistical estimation of manganese content in the soils of Spain (peninsula), in order to define the source areas of this element, is displayed. This estimate has been compared to groundwater analysis from the quality monitoring network of Agriculture, Food and Environment Ministry (MAGRAMA) to determine the influence of soil concentration on groundwater bodies, particularly in areas where high levels of concentration are found. For geostatistical estimation over 13,000 soil analyses have been employed, while the groundwater quality database has provided more than 9,900 records since year 2000, when the Water Framework Directive (WFD) came into force. Results show the existence of broad sectors where Manganese concentration in groundwater is over 0.4 ppm, that is likely responsible for adverse health effects. In general, these values are linked to certain human activities.*

**Key-words:** management, hydrochemistry, environment, soil, manganese.

### RESUMEN

*El contenido en metales en las aguas subterráneas es un problema muy estudiado por diferentes investigadores en todo el mundo. Concentraciones altas de estos elementos están relacionadas con fuentes geogénicas y con factores antropocéntricos. En este trabajo, se muestra una estimación geoestadística del contenido de manganeso en los suelos de España (península) con objeto de delimitar las zonas fuente de este elemento. Esta estimación ha sido comparada con los análisis de aguas subterráneas procedentes de la red de control de calidad del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA) con objeto de determinar la influencia, especialmente de los máximos existentes en los suelos, sobre las masas de aguas subterráneas. Para la estimación geoestadística se han empleado más de 13.000 análisis de suelos, mientras que la base de datos de calidad de las aguas subterráneas presenta más de 9.900 registros a partir del año 2000, cuando entró en vigor la Directiva Marco del Agua (DMA). Los resultados muestran la existencia de amplios sectores donde la concentración de Mn en aguas subterráneas está por encima de 0,4 ppm, que es perjudicial para la salud. En general, estos valores están vinculados a algún tipo de actividad humana.*

**Palabras clave:** gestión, hidroquímica, medioambiente, suelo, manganeso.

*Geogaceta*, 59 (2016), 79-82  
ISSN (versión impresa): 0213-683X  
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 30 de junio de 2015  
Fecha de revisión: 20 de octubre de 2015  
Fecha de aceptación: 27 de noviembre de 2015

### Introducción

El manganeso (Mn) es uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre y, frecuentemente, se encuentra asociado con el hierro (Fe). La concentración media de este elemento es máxima en rocas ultrabásicas (1.600 mg/Kg) y desciende hasta 390 mg/Kg en rocas graníticas (Turkian and Wedephol, 1961). En los suelos presenta una concentración media de 437

mg/Kg (Kabata-Pendias, 2001). El comportamiento del Mn tras su liberación de las rocas es complejo y está controlado esencialmente por el pH del medio (Appelo y Postma, 1993). Además, determinadas actividades industriales, agrícolas, etc., aportan cantidades importantes al medio (Fetter, 1993).

En el agua se encuentra, en general, por debajo de 0,2 ppm y rara vez por encima de 1 ppm. Cuando el agua es ácida, los

contenidos son más elevados (Custodio y Llamas, 1983).

El Mn es esencial para la vida pero en dosis elevadas es tóxico. Desde el punto de vista del consumo, la norma de calidad en aguas de bebida establece un máximo de 0,05 ppm. La Organización Mundial de la Salud (WHO, 2011) indica que valores superiores a 0,1 ppm produce mal sabor, aunque se puede tolerar su consumo, y por encima de 0,4 ppm puede inducir efectos perjudiciales en la salud.

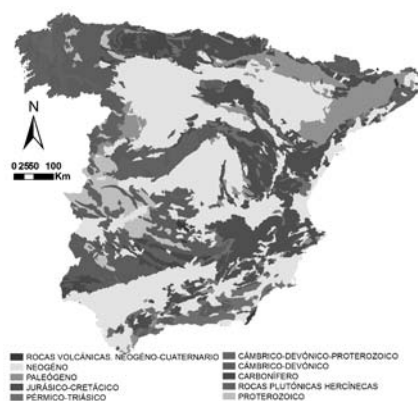


Fig. 1.- Geología. Imagen en color en la web.

Fig. 1.- Geology. Colour image on the web.

El objetivo de este trabajo es definir las principales áreas fuente del Mn en los suelos mediante la estimación geoestadística y relacionarlas con las concentraciones observadas en la red de control de calidad de aguas subterráneas del MAGRAMA. Para la estimación geoestadística (Deutsch y Journel, 1992) se han empleado más de 13.000 análisis de suelos, mientras que la base de datos de calidad de las aguas subterráneas presenta más de 9.900 registros a partir del año 2000, fecha en la que entró en vigor la Directiva Marco del Agua (DMA).

## Contexto geológico

La zona de estudio corresponde a la España peninsular (Fig. 1) y se estructura en tres grandes dominios geológicos: el Macizo Ibérico, las Cadenas Alpinas y las Cuencas cenozoicas del Tajo, Guadiana, Ebro, Guadalquivir y Cuenca del Duero (Vera, 2004; Locutura Rupérez *et al.*, 2012).

## Metodología y datos

Para realizar este trabajo se ha utilizado la información del Atlas Geoquímico de España (Locutura Rupérez *et al.*, 2012) y la base de datos de calidad de aguas subterráneas del MAGRAMA.

El contenido de Mn en los suelos se ha determinado a partir de 13.346 análisis. Las concentraciones van desde 1 a 12.000 mg/kg, con una media de 522 mg/kg y una mediana de 384 mg/kg (Fig. 2).

Debido al sesgo que presenta la distribución, la variable se transformó al logaritmo en base 10 (Fig. 3), de esta forma la distribución es prácticamente normal, con valores de media y mediana de

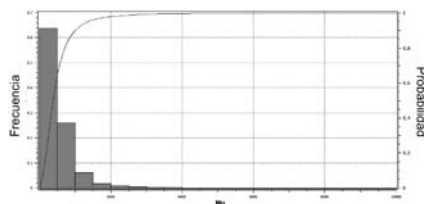


Fig. 2.- Distribución de Mn en suelos y probabilidades acumuladas.

Fig. 2.- Distribution of Mn in soils and cumulative probabilities.

2,556 y 2,584, respectivamente. Esta transformación es necesaria para mejorar la estimación geoestadística del Mn y reducir los errores de estimación (Deutsch y Journel, 1992).

Por otra parte, los datos disponibles de Mn en aguas subterráneas muestran un rango que va desde el límite de detección, con sólo 13 análisis, a 741 ppm, con una media de 0,25 ppm y una mediana de 0,0099 ppm (Fig. 4).

## Resultados y discusión

El análisis variográfico del contenido de Mn en el suelo ha permitido ajustar un modelo esférico con dos estructuras, una de corto alcance de 3.200 m y otra de alcance

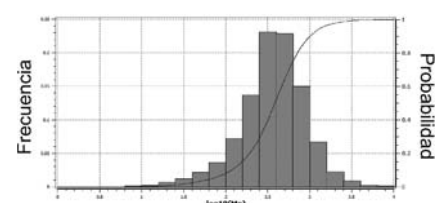


Fig. 3.- Distribución de lg10Mn y probabilidades acumuladas.

Fig. 3.- Distribution of lg10Mn and cumulative probabilities.

medio de 23.200 m. La meseta coincide con la varianza 0,154. El corto alcance está relacionado, en principio, con valores anómalos, mientras que el alcance medio cabe relacionarlo con valores regionales vinculados a la geología. El variograma experimental muestra valores en torno a la meseta hasta los 400 km. A partir de esa distancia, el variograma aumenta la variabilidad hasta los 700 km, a partir de esta distancia el variograma vuelve a estabilizarse. Este comportamiento del variograma debe estar relacionado con las estructuras geológicas de mayor escala.

La estimación mediante Krigeaje Ordinario (KO) de la variable se ha realizado sobre una malla de 2x2 km, de forma que se han obtenido más de 123.000 valores esti-

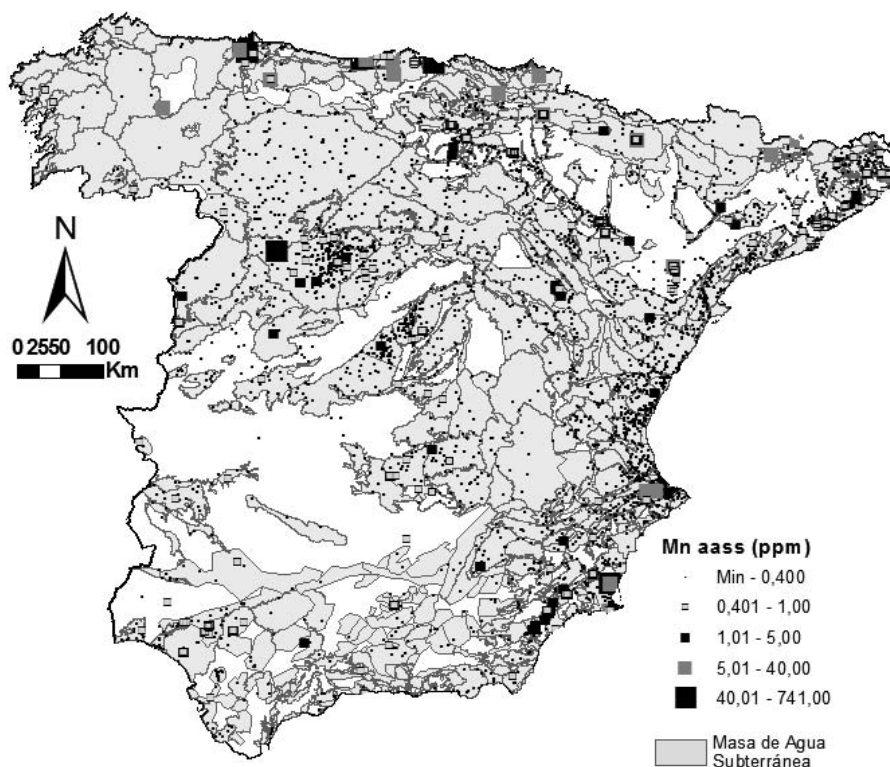


Fig. 4.- Distribución del Mn en las masas de agua subterráneas.

Fig. 4.- Distribution of Mn in groundwater bodies.

mados de manganeso (Fig. 5). El valor mínimo ha sido 0,783, el máximo 3,751, la media 2,554 y la mediana 2,563. Como se puede comprobar la estimación del Mn en el suelo ha sido óptima y ahora se dispone de una cartografía de este elemento mucho más detallada.

Si se tienen en cuenta los valores medios aportados por Turekian y Wedephol (1961) y Kabata-Pendias (2001), la zona de estudio presenta, en general, valores medios por encima de los indicados por estos autores. Los valores elevados de Mn se localizan, principalmente, en terrenos del Cámbrico, Devónico y Carbonífero, de composición fundamentalmente carbonática. En este tipo de rocas, la concentración media es de 1.000 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001).

El contenido de Mn en las aguas subterráneas, como ya se ha indicado, presenta un amplio rango de variación. Los valores más elevados así como el valor absoluto del rango de variación se concentran en acuíferos detríticos (Fig. 4). En algunos casos, como en el Campo de Cartagena, en el mismo año, las variaciones pueden ser de varios órdenes de magnitud. Además, si se observa la distribución de valores máximos de Mn estimados en

suelos y se comparan con las concentraciones determinadas en las aguas subterráneas (Fig. 5), no muestran prácticamente relación espacial.

Por otra parte, si se tiene en cuenta el criterio de la WHO (2011) por el que valores superiores a 0,4 ppm de Mn pueden provocar efecto nocivos sobre la salud, en las masas de agua subterráneas, desde el año 2000, hay más de 500 puntos en la red de control que superan dicho límite (Fig. 4).

Si los valores por encima de 1 ppm (Custodio y Llamas, 1983) son poco habituales, se puede suponer que por encima presentan algún tipo de influencia antrópica. Esta hipótesis, en parte, se justifica por la falta de relación espacial entre máximos en el suelo y en aguas subterráneas. En este sentido, amplias zonas de acuíferos detríticos con valores elevados de Mn en el suelo, no presentan valores anómalos en las aguas subterráneas, como sucede en la zona norte de la Cuenca del Duero. Además, los puntos con valores anómalos presentan fuertes variaciones incluso en el mismo año. En general, los puntos con valor 1 ppm de Mn o superior (Fig. 4) están asociados a zonas con actividad minera, agrícola o industrial (SIOSE, 2011). Los va-

lores de Mn en aguas subterráneas más elevados se localizan a orillas del mar Cantábrico, en sectores donde la concentración en el suelo no es especialmente alta. En este caso, cabe suponer que el foco potencial que proporciona las concentraciones anómalas es de dimensiones reducidas, de tipo puntual, bien de tipo industrial o ligado a la minería (González-Fernández *et al.*, 2014).

La zona central de la Cuenca del Duero presenta valores elevados de Mn, donde destaca un punto con una alta concentración en este elemento, superior a 40 ppm. En este caso, la potencial influencia sobre la calidad de las aguas subterráneas está relacionada con la actividad agrícola de la zona. Otro sector que destaca es el Campo de Cartagena, que presenta una intensa actividad agrícola y que presenta varios puntos con concentraciones anómalas de Mn en las aguas subterráneas por encima de 100 ppm.

Masas de aguas subterráneas como el Alto y Bajo Guadalentín (sureste de España) también muestran diferentes puntos con valores superiores a 0,4 ppm.

La Cuenca del río Ebro muestra a lo largo de su eje principal de drenaje diferentes puntos donde la composición de las aguas subterráneas presenta valores por encima de 0,4 ppm, muchos de ellos situados junto a polígonos industriales.

En la costa Mediterránea, destaca el litoral catalán por la concentración de puntos con valores también por encima de 0,4 ppm. En este sector ni en la Cuenca del Ebro hay actividades predominantes que puedan relacionarse de forma directa con las anomalías de Mn en las aguas subterráneas.

En relación con las zonas mineras, la zona sur de la Faja Pirítica muestra también valores por encima del corte mencionado en algunos acuíferos detríticos de ese sector. Dada la importancia que ha tenido dicha actividad, cabe suponer que influye en los valores de Mn registrados. No obstante, en algún caso no se puede descartar la influencia de zonas industriales situadas aguas arriba de los puntos de control de calidad química de las aguas subterráneas.

También destaca por los contenidos de Mn la Cuenca del río Serpis en Alicante que muestra valores por encima de 5 ppm en las aguas subterráneas. Esta cuenca presenta diferentes actividades, entre las que destaca la industrial textil.

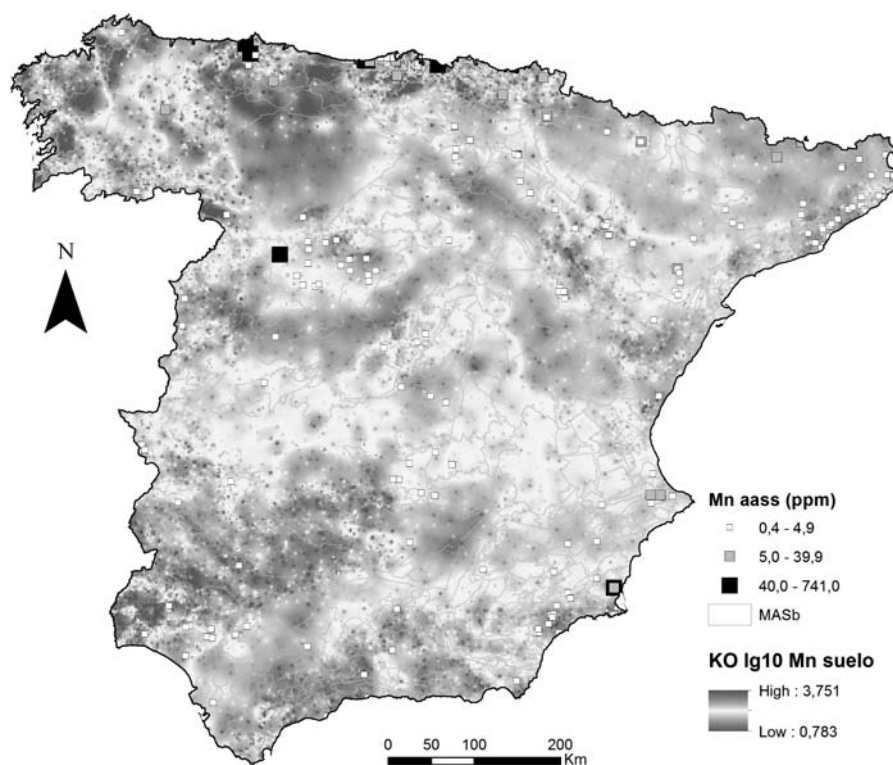


Fig. 5.- Estimación geoestadística del Mn mediante Krigeaje Ordinario. Imagen en color en la web.

Fig. 4.- Geostatistic estimation of Mn by mean of Ordinary Kriging.. Colour image on the web.

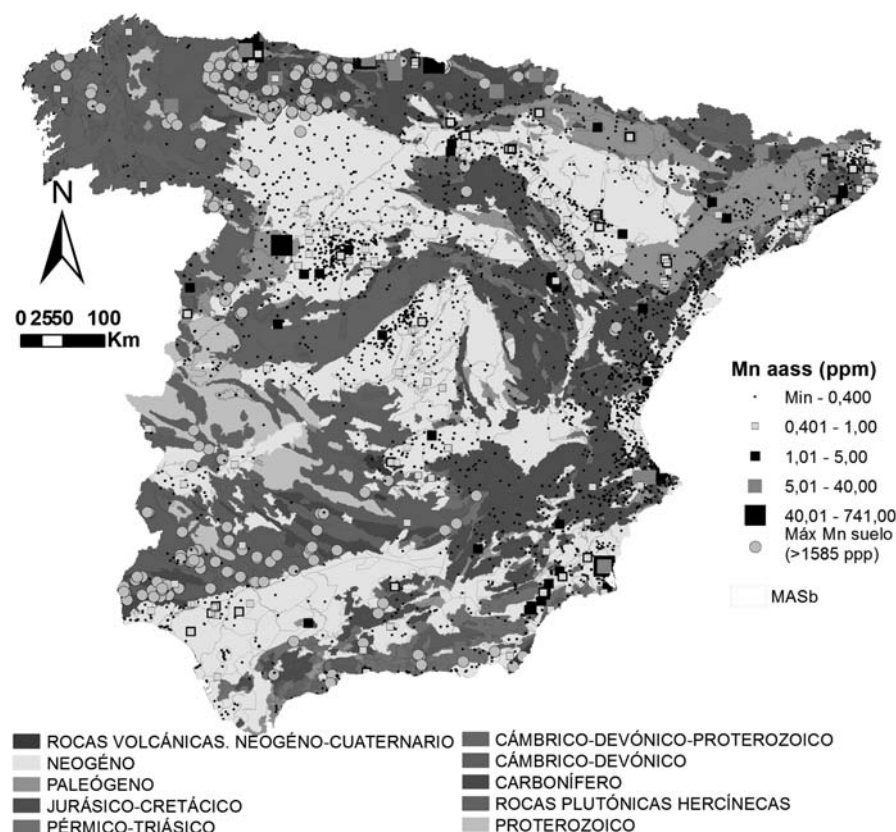


Fig. 6.- Relación entre geología, geoquímica y calidad aguas subterráneas subterráneas. Imagen en color en la web.

Fig. 6.- Relationship between geology, geochemistry and groundwater quality. Colour image on the web.

En el caso de la zona sur del Pirineo, en algunos casos no se ha podido establecer el origen potencial de los altos contenidos de Mn en las aguas subterráneas. Sin embargo, en otros parece que la proximidad de actividades industriales podría explicar dichos valores anómalos.

## Conclusiones

En este trabajo se han delimitado las principales áreas fuente de Mn mediante estimación geoestadística y una primera aproximación al contenido en Mn de las masas de agua de la península y al potencial origen del mismo. En línea con los criterios de WHO, dando que el Mn no se menciona directamente en la DMA o directivas posteriores, habría que hacer un seguimiento en las zonas afectadas con el fin de conocer la extensión real de la afectación por Mn e identificar el origen de los elevados valores detectados.

De acuerdo con la estimación de Mn realizada y tomando como referencia los valores medios de Mn descritos por los autores consultados, el fondo geoquímico de la zona de estudio presenta valores superiores a los descritos en las referencias bibliográficas consultadas.

No se ha apreciado una relación espacial entre valores máximos estimados en suelos y contenidos de Mn en las aguas subterráneas por encima del valor de corte (1 ppm de Mn) utilizado para definir la existencia de influencia antrópica. Además, las importantes variaciones de la concentración de Mn detectadas en las aguas subterráneas, permite inferir que dichas anomalías están relacionadas con actividades antrópicas.

Aunque la relación potencial de los usos del suelo con la calidad química de las aguas subterráneas se ha definido en líneas generales, es necesario realizar trabajo adicional en algunos sectores para

conocer en detalle los procesos geoquímicos e hidroquímicos que se están produciendo, algo que queda fuera de los objetivos de este trabajo.

## Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con la financiación del Instituto Geológico y Minero de España (IGME), a través del proyecto SOILWATER. Se agradece a los revisores las sugerencias y correcciones realizadas pues han contribuido a la mejora de la versión final del trabajo.

## Referencias

- Appelo, C.A.J. y Postma, D. (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, 536 p.
- Custodio, E. y Llamas, M.R. (1983). *Hidrología subterránea*. Omega, 2 vol, Barcelona, 2350 p.
- Deutsch, C.V. y Journel, A.G. (1992). *GSLIB. Geostatistical software library and user's guide*. Oxford University Press, New York, 340 p.
- Fetter, C.W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan College Publishing Company, New York, 459 p.
- González-Fernández, B., Menéndez-Casares, E., Meléndez-Asensio, M., Fernández-Menéndez, S., Ramos-Muñoz, F., Cruz-Hernández, P. y González-Quirós, A. (2014). *Science of the Total Environment* 481, 217-231.
- Kabata-Pendias, A. (2001). *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Boca Raton, 315 p.
- Locutura Rupérez, J., Bellan Ballester, A., García-Cortés, A. y Martínez Romero, S. (2012). *Atlas Geoquímico de España*. Madrid, 592 p.
- SIOSE (2011). Sistema de Información de Ocupación del Suelo en España.
- Turekian, K. y Wedephol, K. (1961). *Bulletin of the Geological Society of America* 72, 175-191.
- Vera, J.A. (Ed.) (2004). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, 890 p.
- World Health Organization (2011). *Guidelines for drinking-water quality - 4th ed.* WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Geneva, 541 p.